

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Oktober 2005 (06.10.2005)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/092488 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
C01B 7/04, B01J 8/24

B01J 8/18,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
,, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002973

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2005 (21.03.2005)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SOHN, Martin** [DE/DE]; Neudorferstr. 8a, 68229 Mannheim (DE).
STROEFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9,
68163 Mannheim (DE). **SCHUBERT, Olga** [DE/DE];
Friedrich-Profit-Str. 10, 67063 Ludwigshafen (DE).
GRASSLER, Thomas [DE/DE]; Landauer Str. 8, 67117
Limburgerhof (DE). **FIENE, Martin** [DE/DE]; Ahorn-
weg 10, 67150 Niederkirchen (DE). **SESING, Martin**
[DE/DE]; Ostpreussenstr. 7, 67165 Waldsee (DE). **SEI-
DEMANN, Lothar** [DE/DE]; Gartenfeldstr. 10, 68169

(25) Einreichungssprache: Deutsch

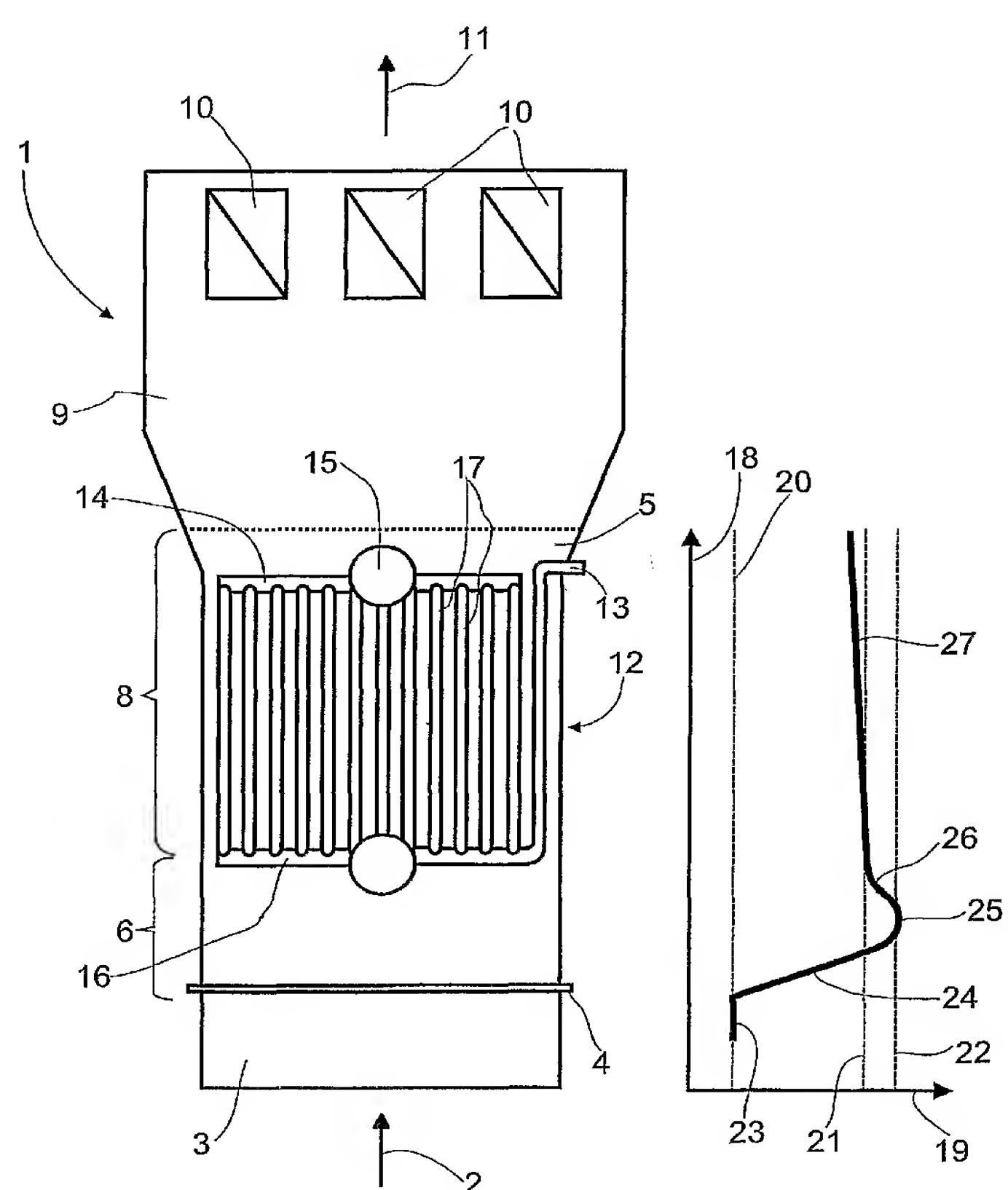
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 014 677.2 25. März 2004 (25.03.2004) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FLUIDIZED BED METHOD AND REACTOR FOR CARRYING OUT EXOTHERMIC CHEMICAL EQUILIBRIUM REACTIONS

(54) Bezeichnung: WIRBELSCHICHTVERFAHREN UND REAKTOR ZUR DURCHFÜHRUNG EXOTHERMER CHEMISCHER GLEICHGEWICHTSREAKTIONEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out exothermic chemical equilibrium reactions in a fluidized bed reactor, wherein the temperature is distributed across the fluidized bed of the fluidized reactor and the temperature difference between the lowest and the highest temperature is at least 10 K. The invention also relates to a fluidized bed reactor for carrying out chemical reactions in a fluidized bed (5), which is characterized in that at least one heat exchanger (12, 28) is arranged in the fluidized bed (5) for controlling temperature distribution.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung exothermer chemischer Gleichgewichtsreaktionen in einem Wirbelschichtreaktor, wobei im Wirbelbett des Wirbelschichtreaktors eine Temperaturverteilung vorliegt und die Temperaturdifferenz zwischen der niedrigsten und der höchsten Temperatur mindestens 10 K beträgt. Weiterhin betrifft die Erfindung einen Wirbelschichtreaktor zur Durchführung chemischer Reaktionen in einem Wirbelbett (5), wobei zur Steuerung der Temperaturverteilung mindestens ein Wärmetauscher (12, 28) im Wirbelbett (5) angeordnet ist.

WO 2005/092488 A1



Mannheim (DE). **WALSDORFF, Christian** [DE/DE];
Lutherstr. 1, 67059 Ludwigshafen (DE).

(74) **Anwalt:** **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Wirbelschichtverfahren und Reaktor zur Durchführung exothermer chemischer Gleichgewichtsreaktionen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung exothermer chemischer Gleichgewichtsreaktionen in einem Wirbelschichtreaktor. Weiterhin betrifft die Erfindung einen Wirbelschichtreaktor zur Durchführung des Verfahrens.

10 Ein Beispiel für eine exotherme chemische Gleichgewichtsreaktion ist der 1868 von Deacon entwickelte Prozess der katalytischen Chlorwasserstoffoxidation mit Sauerstoff zu Chlor.

15 Durch Überführung von Chlorwasserstoff in Chlor kann die Chlorherstellung von der Natronlaugeherstellung durch Chloralkalielektrolyse entkoppelt werden. Eine solche Entkoppelung ist attraktiv, da weltweit der Chlorbedarf stärker als die Nachfrage nach Natronlauge wächst. Zudem fällt Chlorwasserstoff in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanatherstellung, als Koppelprodukt an. Der bei der Isocyanatherstellung gebildete Chlorwasserstoff wird überwiegend in der Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan eingesetzt, das zu Vinylchlorid und 20 schließlich zu PVC weiterverarbeitet wird. Durch den Deacon-Prozess wird somit auch eine Entkoppelung von Isocyanat-Herstellung und Vinylchlorid-Herstellung ermöglicht.

25 Bei der Deacon-Reaktion verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts mit zunehmender Temperatur zu Ungunsten des gewünschten Endproduktes. Es ist daher vorteilhaft, Katalysatoren mit möglichst hoher Aktivität einzusetzen, die die Reaktion bei niedrigerer Temperatur ablaufen lassen.

30 Als Katalysatoren zur Durchführung der Deacon-Reaktion eignen sich zum Beispiel Rutheniumverbindungen auf Trägermaterialien, wie sie in GB 1,046,313, DE-A 197 48 299 oder DE-A 197 34 412 beschrieben sind.

Weiterhin geeignet sind Katalysatoren auf der Basis von Chromoxid, wie sie zum Beispiel aus US 4,828,815 bekannt sind.

35 Der Einsatz eines Wirbelschichtreaktors zur Durchführung der Deacon-Reaktion unter Verwendung von geträgerten Kupferverbindungen als Katalysator ist beschrieben in

J.T. Quant et al., The Shell Chlorine Process, erschienen in The Chemical Engineer, July/August 1963, Seiten CE 224 bis CE 232.

5 S. Furusaki, Catalytic Oxidation of Hydrogen Chloride in a Fluid Bed Reactor, AIChE Journal, Vol. 19, No. 5, 1973, Seiten 1009 bis 1016 beschreibt ebenfalls die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors zur Durchführung der Deacon-Reaktion. Der hier eingesetzte Katalysator ist eine Mischung aus CuCl_2 , KCl und SnCl_2 .

10 Wirbelschichtverfahren werden gewöhnlich eingesetzt, um eine möglichst isotherme Temperaturverteilung zu erreichen und insbesondere Hot Spots, d.h. Bereiche lokaler Überhitzung, wie sie oft in Festbettverfahren auftreten, zu vermeiden (vgl. z.B. Daizo Kunii und Octave Levenspiel, Fluidization Engineering, 2. Auflage, 1991, Seite 313). Dies gilt insbesondere für exotherme Reaktionen wie die heterogen-katalysierte Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor.

15 20 Es hat sich jedoch gezeigt, dass es nicht immer vorteilhaft ist, eine solche Reaktion isotherm durchzuführen. So lässt sich z.B. beim Deacon-Verfahren die Chlorausbeute erhöhen, wenn die Reaktion zunächst bei höheren Temperaturen durchgeführt wird und die Temperatur, sobald sich der Umsatz dem Gleichgewichtsumsatz nähert, reduziert wird.

25 Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Durchführung exothermer chemischer Gleichgewichtsreaktionen in einem Wirbelschichtreaktor bereitzustellen. Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren mit besserer Raum-Zeit-Ausbeute, d.h. einer größeren Ausbeute bei gleichem Reaktorvolumen und gleicher Reaktionszeit wie bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, bereitzustellen.

30 Es ist ebenfalls Aufgabe der Erfindung, einen Wirbelschichtreaktor bereitzustellen, in dem das Verfahren durchgeführt wird.

35 Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Durchführung exothermer chemischer Gleichgewichtsreaktionen in einem Wirbelschichtreaktor, wobei im Wirbelbett des Wirbelschichtreaktors entlang der Strömungsrichtung eine Temperaturverteilung vorliegt und die Temperaturdifferenz zwischen der niedrigsten und der höchsten Temperatur mindestens 10 K beträgt.

Strömungsrichtung ist dabei die Richtung, in der das Gas innerhalb des Wirbelbettes von einem unterhalb des Wirbelbettes angeordneten Gasverteiler zur Oberfläche des Wirbelbettes strömt. Der Gasverteiler kann zum Beispiel ein Lochboden oder ein Boden mit darin verteilten Gasverteilerdüsen sein.

5

Wirbelschichtreaktoren weisen in der Regel eine zylindrische oder näherungsweise rotationssymmetrische Geometrie auf und werden in der Regel parallel zur Rotationsachse durchströmt. In diesem Sinne ist die oben formulierte Strömungsrichtung auch als axiale Strömung zu bezeichnen und von innerhalb des Wirbelbetts lokal auftretenden, sich

10 in Summe über die Gesamthöhe des Wirbelbetts aber weitgehend kompensierenden, radialen Strömungen zu unterscheiden.

Vorzugsweise liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb des Wirbelbettes eine Temperaturverteilung vor, bei welcher die Temperatur von einem absoluten Temperaturmaximum (d.h. der maximalen Temperatur im gesamten Wirbelbett) entlang der Strömungsrichtung zur Oberfläche des Wirbelbettes hin abnimmt. Oberfläche bezeichnet die Fläche des Wirbelbettes, durch die das Gas aus dem Wirbelbett ausströmt.

Ein Vorteil einer solchen Temperaturverteilung entsprechend dem erfindungsgemäßen

20 Verfahren sind verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten. Tiefere Ausgangstemperaturen sind zur Erreichung eines möglichst hohen thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes erforderlich, während höhere Temperaturen innerhalb des Wirbelbetts aus kinetischen Gründen vorteilhaft sind.

25 Ein weiterer Vorteil der zur Oberfläche des Wirbelbettes hin abnehmenden Temperatur ist, dass Katalysatorsysteme, die bei erhöhter Temperatur flüchtige Aktivkomponenten enthalten, mit besserer Langzeitstabilität betrieben werden können. Solche Katalysatorsysteme sind zum Beispiel geträgerte Rutheniumverbindungen. Durch die zur Oberfläche des Wirbelbettes hin abnehmende Temperatur können flüchtige Katalysatorverbindungen von kälteren Katalysatorpartikeln im oberen Bereich des Wirbelbettes wieder eingefangen und mit diesen kontinuierlich auch wieder in untere Bereiche des Wirbelbettes zurückgeführt werden.

30 Die Differenz zwischen dem Temperaturmaximum innerhalb des Wirbelbetts und der niedrigsten Temperatur, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren an einer Position oberhalb des Temperaturmaximums, also in der Nähe der Oberfläche des Wirbelbetts

herrscht, beträgt maximal 150°C, bevorzugt maximal 100°C und besonders bevorzugt maximal 50°C.

In einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante nimmt die Temperatur entlang der 5 Strömungsrichtung von einem absoluten Temperaturmaximum sowohl zum Gasverteiler hin als auch zur Oberfläche des Wirbelbettes hin ab. In einer ganz besonders bevorzugten Verfahrensvariante ist der Abstand des absoluten Temperaturmaximums zum Gasverteiler geringer als der Abstand des absoluten Temperaturmaximums zur Oberfläche des Wirbelbettes.

10

Die Reaktionsgase werden vorzugsweise mit einer Temperatur, die unterhalb der niedrigsten im Wirbelbett vorliegenden Temperatur liegt, über den Gasverteiler in das Wirbelbett eingeleitet. Bei einer exothermen Reaktion führt dies dazu, dass die Temperatur im Wirbelbett in Strömungsrichtung zunächst zunimmt, bis das absolute Temperaturmaximum erreicht ist. Damit lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren Wärmetauscherkapazitäten und somit Investitionskosten einsparen, denn einerseits muss so eine 15 geringere Wärmemenge auf die Eduktgase übertragen werden und andererseits ist auch die aus dem Wirbelbett mittels im Wirbelbett eingebauter Wärmetauscher herauszuholende Wärmemenge geringer, da das kältere Eduktgas direkt im Wirbelbett einen größeren Teil der bei der exothermen Reaktion freiwerdenden Wärmemenge aufnehmen 20 kann.

Die Temperaturverteilung im Wirbelbett wird vorzugsweise durch Wärmeübertragung an mindestens einen Wärmetauscher innerhalb des Wärmebettes gesteuert. Bei Einsatz 25 nur eines Wärmetauschers ist dieser vorzugsweise nur in einem Teil des Wirbelbettes angeordnet. So befindet sich in einer bevorzugten Ausführungsform im unteren Teil des Wirbelbettes kein Wärmetauscher, so dass keine Reaktionswärme abgeführt wird. Hieraus resultiert nach einem Temperaturanstieg aufgrund der exothermen Reaktion eine höhere Temperatur. Im oberen Teil des Wirbelbettes ist dann ein Wärmetauscher angeordnet, über welchen Reaktionswärme abgeführt wird. Hierdurch lässt sich im oberen 30 Teil des Wirbelbettes eine niedrigere Temperatur einstellen.

In einer Ausführungsform ist das Wirbelbett in zwei Temperaturzonen unterteilt. Durch die Anordnung mehrerer Wärmetauscher im Wirbelbett oder durch die Anordnung eines 35 Wärmetauschers in der Mitte des Wirbelbettes lassen sich auch mehr als zwei Temperaturzonen einstellen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Wirbelschichtreaktors beträgt der Abstand zwischen dem Gasverteilerboden und dem nächstgelegenen Wärmetauscher oberhalb des Gasverteilers mindestens 25 cm, insbesondere mindestens 50 cm. Der optimale Abstand von Gasverteiler und Wärmetauscher ist dabei abhängig von Gasbelastung, Temperatur der Eduktgase, Blasenbildungscharakteristik und Reaktionskinetik in Abhängigkeit von den verwendeten Katalysatoren. Typischerweise ist ein Abstand von mindestens 25 cm erforderlich, um eine entsprechend ansteigende Temperatur zwischen dem Gasverteilerboden und dem Wärmetauscher zu erreichen. Es ist aber auch umgekehrt eine zu starke Temperaturerhöhung und damit einhergehend eine zu große Differenz zwischen dem absoluten Temperaturmaximum und der niedrigsten Temperatur an einer Position oberhalb des Temperaturmaximums zu vermeiden. In der Regel sollte der Abstand zwischen dem Gasverteilerboden und dem Wärmetauscher deshalb nicht mehr als 10 m, bevorzugt nicht mehr als 6 m und insbesondere nicht mehr als 3 m betragen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt dieser Abstand nicht mehr als 2 m.

Der Wirbelschichtreaktor wird bevorzugt als turbulente Wirbelschicht mit einer Leerrohrgeschwindigkeit zwischen 1 und 5 m/s, als hochexpandierte Wirbelschicht mit einer Leerrohrgeschwindigkeit zwischen 0,5 und 2 m/s oder als blasenbildende Wirbelschicht mit einer Leerrohrgeschwindigkeit zwischen 0,01 m/s und 1 m/s ausgeführt. Besonders bevorzugt ausgeführt wird der Wirbelschichtreaktor als blasenbildende Wirbelschicht mit einer Leerrohrgeschwindigkeit zwischen 0,05 und 0,50 m/s, da bei dieser Leerrohrgeschwindigkeit ein besonders günstiger Wärmeübergang und ein besonders günstiger Stoffaustausch erzielt werden kann. Die Leerrohrgeschwindigkeit errechnet sich dabei aus dem Gasvolumenstrom unter Betriebsbedingungen dividiert durch die freie Querschnittsfläche des Reaktors.

Auch ist der Einsatz von zwei Wärmetauschern denkbar. In diesem Fall befinden sich ein Wärmetauscher im unteren Teil des Wirbelbettes und ein Wärmetauscher im oberen Teil des Wirbelbettes. Dabei wird von den Wärmetauschern unterschiedlich viel Wärme aufgenommen oder abgegeben.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Temperaturverteilung durch die Anordnung eines oder mehrerer Trennböden zwischen jeweils zwei Temperaturzonen erfolgen. Unter Temperaturzone ist dabei ein Bereich mit annähernd konstanter Temperatur in der Wirbelschicht zu verstehen. Als Trennböden eignen sich z.B. Lochböden oder Siebböden. An der Position des Trennbodens wird die Durchmischung des Wirbelbettes

verschlechtert, so dass das an der Position des Trennbodens weniger Wirbelgranulat mit den aufsteigenden Gasblasen mitgerissen wird und gleichzeitig weniger Wirbelgranulat entgegen der Strömungsrichtung der Gasblasen durch den Trennboden in den Bereich des Wirbelbettes unterhalb des Trennbodens fließt. Hierdurch wird der konvektive

5 Wärmetransport verschlechtert, so dass sich eine deutliche Temperaturgrenze im Bereich des Trennbodens einstellt. Eine weiter verbesserte Trennung der Temperaturzonen im Wirbelbett lässt sich dadurch erreichen, dass ein isolierend wirkender Trennboden eingesetzt wird.

10 In dem erfindungsgemäßen Wirbelschichtreaktor ist in einer weiteren Ausführungsform zur Unterteilung des Wirbelbettes in mindestens zwei Temperaturzonen in mindestens einer Temperaturzone ein Wärmetauscher angeordnet.

15 In einer weiteren Ausführungsform des Wirbelschichtreaktors sind jeweils zwei Temperaturzonen durch einen Trennboden unterteilt. Der Trennboden ist bevorzugt als Siebboden oder als Lochboden ausgeführt.

20 Sofern Trennböden eingesetzt werden, sind diese in einer bevorzugten Ausführungsform als Lochböden mit kegelstumpfförmigen Öffnungen ausgebildet. Dabei ist der Öffnungsdurchmesser auf der Unterseite, d.h. auf der Seite, die angeströmt wird, kleiner als der Öffnungsdurchmesser auf der Oberseite.

25 Die Dicke des Trennbodens ist bevorzugt 0,1 bis 20 cm, mehr bevorzugt 1 bis 15 cm und besonders bevorzugt 3 bis 10 cm.

Der Öffnungsdurchmesser auf der Unterseite des Lochbodens ist in einer bevorzugten Ausführungsform kleiner als der mittlere Gasblasendurchmesser. Bevorzugt liegt der Öffnungsdurchmesser auf der Unterseite im Bereich von 0,5 bis 10 cm, mehr bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 8 cm und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 cm. Der Öffnungsdurchmesser auf der Oberseite ist bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 30 cm, mehr bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 cm und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 cm. Der obere Lochdurchmesser wird in einer bevorzugten Ausführungsform so gewählt, dass er größer ist als der mittlere Gasblasendurchmesser.

35 Der Öffnungswinkel, d.h. der Winkel zwischen der Seitenwand der Öffnung und der Mittelachse der Öffnung, ist in einer bevorzugten Ausführungsform so gewählt, dass er größer ist als der Ausdehnungswinkel der Gasblasen, so dass das Wirbelgranulat entge-

gen der Gasströmung in den Öffnungen an den Seitenflächen entlang fließen kann. Damit das möglich ist und sich keine unbewegte Schüttung auf den Seitenflächen der Öffnungen ausbildet, ist der Öffnungswinkel in einer bevorzugten Ausführungsform ebenfalls größer als der Böschungswinkel der Granulatschüttung. Dabei ist der Böschungswinkel der Winkel, bei dem bei einer losen Schüttung das Schüttgut gerade beginnt abzurutschen.

Der Öffnungswinkel liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 60°, mehr bevorzugt im Bereich von 10 bis 50° und besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 40°.

10

In einer weiteren Ausführungsform ist der Trennboden zwischen zwei Temperaturzonen aus einem isolierenden Material gefertigt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Material, aus welchem der Trennboden gefertigt ist, gegenüber den Temperaturen im Wirbelbett stabil ist. So eignen sich bei Temperaturen in der Wirbelschicht, die oberhalb von 15 200°C liegen z.B. Keramik oder Glas.

Neben der Fertigung des Trennbodens aus einem isolierenden Material kann der Trennboden in einer weiteren Ausführungsform auch eine thermisch isolierende Schicht enthalten. Hierzu ist der Trennboden vorzugsweise als Hohlkörper ausgebildet, der gegen das Wirbelbett gas- und flüssigkeitsdicht abgeschlossen ist. Der so entstandene Hohlraum kann z.B. evakuiert werden oder unter Umgebungsdruck stehende Luft enthalten. Auch kann der Hohlraum mit einem isolierenden Material, wie Glasfaser oder Steinwolle gefüllt sein. Auch ist es möglich, den Trennboden mit einem Zulauf und einem Ablauf zu versehen und so den Hohlraum von einem Wärmeträger durchströmen zu lassen.

25 Auf diese Weise lässt sich der Trennboden als zusätzlicher Wärmetauscher nutzen.

Bei Reaktionen, die in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden, enthält das Wirbelgranulat den Katalysator. Dabei können die einzelnen Granulatkörper jeweils aus Katalysatormaterial bestehen oder an ihrer Oberfläche das Katalysatormaterial enthalten. 30 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Katalysator eine Metallkomponente auf einem oxidischen Träger. Metallkomponenten sind beispielsweise Ruthenium- oder Kupferverbindungen. Als oxidischer Träger können Aluminiumoxid, insbesondere γ -Aluminiumxid oder δ -Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid oder Titanoxid oder Mischungen dieser Oxide eingesetzt werden. Die oxidischen Träger werden vorzugsweise pul- 35 verförmig mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 30 bis 150 μm , mehr bevorzugt 40 bis 100 μm und insbesondere 50 bis 80 μm eingesetzt. Der Feinanteil mit einer Par-

tikelgröße <20 μm beträgt bevorzugt weniger als 40 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 30 Gew.-% und insbesondere weniger als 20 Gew.-%.

Bei Einsatz des Wirbelschichtreaktors zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor

5 können z.B. die aus GB 1,046,313, DE-A 197 48 299 oder DE-A 197 34 412 bekannten Katalysatoren auf Basis von Ruthenium eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die in DE-A 102 44 996 beschriebenen Katalysatoren auf Basis von Gold geeignet, enthaltend auf einem Träger 0,001 bis 30 Gew.-% Gold, 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdalkalimetalle, 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerd-Metalle und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

10

15 Bevorzugt wird der Katalysator durch Tränkung eines γ -Aluminiumoxid-Pulvers mit einer wässrigen Rutheniumchloridhydrat-Lösung entsprechend der Wasseraufnahme des Trägers getränkt, anschließend bei 100 bis 200°C getrocknet und schließlich bei 400°C unter Luftatmosphäre kalziniert. Der Rutheniumgehalt des Katalysators beträgt bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 3 Gew.-%.

20

Bei Einsatz mehrerer Wärmetauscher können diese mit jeweils einem eigenen Zu- bzw. Ablauf versehen sein, in Reihe geschaltet sein oder parallel geschaltet sein. Bei Parallelschaltung der Wärmetauscher haben die einzelnen Wärmetauscher vorzugsweise unterschiedliche Wärmeübertragungsflächen, so dass von den einzelnen Wärmetauschern unterschiedlich viel Wärme aufgenommen bzw. abgegeben wird. Bei Reihenschaltung der Wärmetauscher ist vorzugsweise zwischen die Wärmetauscher eine Pumpe oder eine Drossel geschaltet, so dass der Druck des Wärmeträgers in den einzelnen Wärmetauschern unterschiedlich ist. Insbesondere bei siedenden oder kondensierenden Flüssigkeiten als Wärmeträger stellt sich so abhängig vom Druck eine unterschiedliche

25

30 Temperatur im Wärmetauscher ein.

Um aus dem Wirbelbett Wärme abzuführen, eignet sich z.B. siedendes Wasser, da dieses große Wärmemengen bei konstanter Temperatur aufnehmen kann. Die Temperatur des Wassers ändert sich erst, wenn das gesamte Wasser verdampft ist. Die Siedetemperatur ist dabei abhängig vom Druck. Je höher der Druck des siedenden Wassers ist, desto höher ist die Siedetemperatur. Bei hohen Temperaturen im Wirbelbett eignen sich zur

Wärmeabfuhr auch Salzschrmelzen, deren Temperatur unterhalb der Temperatur im Wirbelbett liegt. Bevorzugt wird siedendes Wasser eingesetzt.

Weitere Wärmeträger, die sowohl zur Wärmezufuhr als auch zur Wärmeabfuhr aus dem 5 Wirbelbett eingesetzt werden können, sind z.B. Thermalöle oder weitere, dem Fachmann bekannte Wärmeträger.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung näher beschrieben.

10 Darin zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäß ausgebildeten Wirbelschichtreaktors mit dem Temperaturverlauf im Reaktor,

15 Figur 2 eine zweite Ausführungsform eines erfindungsgemäß ausgebildeten Wirbelschichtreaktors mit dem Temperaturverlauf im Reaktor,

Figur 3 eine Draufsicht auf einen als Lochboden ausgeführten Trennboden mit kegelstumpfförmigen Öffnungen,

20

Figur 4 einen Schnitt durch eine Öffnung des Trennbodens aus Figur 3,

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer besonders bevorzugten Ausführungs-

form eines erfindungsgemäß ausgebildeten Wirbelschichtreaktors und des Temperatur-

25 verlaufs im Reaktor.

Ein Wirbelschichtreaktor 1 umfasst eine Windbox 3, einen Gasverteiler 4, ein Wirbel-

bett 5, eine Endmischungszone 9 und mindestens einen Feststoffabscheider 10. Die E-
30 duktgase werden der Windbox 3 zugeführt. Die Gaszufuhr ist hier mit dem Pfeil 2 ge-
kennzeichnet. Die Gaszufuhr zur Windbox 3 kann dabei, wie hier dargestellt, von unten
oder aber seitlich erfolgen. Von der Windbox 3 strömt das Gas über den Gasverteiler 4

in das Wirbelbett 5. Aufgabe des Gasverteilers 4 ist dabei, das Gas gleichmäßig in das
Wirbelbett 5 einströmen zu lassen, so dass eine gute Durchmischung von Gas und Fest-

stoff im Wirbelbett 5 erreicht wird. Der Gasverteiler 4 kann dabei ein Lochboden oder
35 ein Boden mit darin verteilten Gasverteilerdüsen sein.

Im Wirbelbett 5 erfolgt die Umsetzung der Eduktgase zum Produkt. Eduktgase sind z.B. Chlorwasserstoff und Sauerstoff zur Herstellung von Chlor.

Bei der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform ist das Wirbelbett 5 in eine erste 5 Temperaturzone 6 und eine zweite Temperaturzone 8 unterteilt. Dabei ist in der ersten Temperaturzone 6 kein Wärmetauscher aufgenommen, so dass bei der Durchführung von exothermen Reaktionen im Wirbelschichtreaktor 1 die Temperatur in der ersten Temperaturzone 6 von der durch die Reaktion freigegebenen Wärme abhängt.

10 Aufgrund der Durchmischung des Wirbelschichtgranulates erfolgt der Temperaturübergang von der Temperatur der ersten Temperaturzone 6 zur Temperatur der zweiten Temperaturzone 8 über einen größeren Bereich des Wirbelbettes 5.

Ein schärferer Temperaturübergang kann dadurch erreicht werden, dass zwischen der 15 ersten Temperaturzone 6 und der zweiten Temperaturzone 8 ein Trennboden 7 (vgl. Figur 2) angeordnet ist. Der Trennboden ist so gestaltet, dass Gasblasen durch Öffnungen im Trennboden aus der aus der ersten Temperaturzone 6 in die zweite Temperaturzone 8 gelangen.

20 Zur Einstellung einer Temperatur in der zweiten Temperaturzone 8, die sich von der Temperatur in der ersten Temperaturzone 6 unterscheidet, ist in der zweiten Temperaturzone 8 ein Wärmetauscher 12 aufgenommen. Der Abstand zwischen dem Gasverteiler 4 und dem Wärmetauscher 12 beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 50 cm.

25 Dem Wärmetauscher 12 wird über einen Wärmeträgerzulauf 13 ein Wärmeträger zugeführt. Über Wärmeträgerverteiler 16 strömt der Wärmeträger in Wärmetauscherrohre 17. Die Wärmetauscherrohre 17 münden in Dampfsammler 14, über die der Wärmeträger einem Wärmeträgerablauf 15 zugeführt wird und aus dem Wärmetauscher 12 abgezogen wird. Über die Anzahl der Wärmetauscherrohre 17 und den Massenstrom des Wärmeträgers lässt sich die vom Wärmetauscher 12 aufzunehmende bzw. abzugebende Wärmemenge einstellen.

30 Wenn über den Wärmetauscher 12 Wärme aus dem Wirbelbett 5 abgeführt werden soll, eignen sich als Wärmeträger z.B. siedendes Wasser, welches durch die Wärmezufuhr verdampft, Thermalöle oder bei hohen Temperaturen im Wirbelbett 5 Salzs schmelzen.

Der Wärmeträger hat dabei eine Temperatur, die unterhalb der Temperatur im Wirbelbett 5 liegt.

Dem Wirbelbett 5 schließt sich die Entmischungszone 9 an. In der Entmischungszone 9 erfolgt eine Trennung von Gas und Feststoff. Um das Produktgas weiter von mitgerissenen Feststoffpartikeln zu reinigen, ist vorzugsweise im oberen Bereich der Entmischungszone 9 mindestens ein Feststoffabscheider 10 angeordnet. Neben der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform, bei der der mindestens eine Feststoffabscheider 10 innerhalb des Wirbelschichtreaktors 1 angeordnet ist, kann der mindestens eine Feststoffabscheider 10 auch außerhalb des Wirbelschichtreaktors 1 angeordnet sein. Mit dem Pfeil 11 ist die sich an den mindestens einen Feststoffabscheider 10 anschließende Produktabfuhr gekennzeichnet.

Als Feststoffabscheider 10 eignen sich z.B. Zyklone oder Filterkerzen.

Figur 1 zeigt weiterhin den Temperaturverlauf im Wirbelschichtreaktor 1. Dabei bezeichnet die Achse 18 die Höhe des Wirbelschichtreaktors 1 und die Achse 19 die Temperatur. Die gestrichelten Linien in dem Diagramm bezeichnen ein erstes Temperaturniveau 20, ein zweites Temperaturniveau 21 und ein drittes Temperaturniveau 22. Dabei ist die Temperatur des ersten Temperaturniveaus 20 niedriger als die Temperatur des zweiten Temperaturniveaus 21, dessen Temperatur wiederum unterhalb der des dritten Temperaturniveaus 22 liegt. Die Eduktgase werden mit der Edukttemperatur 23 der Windbox 3 des Wirbelschichtreaktors 1 zugeführt. Im Wirbelbett 5 startet die Reaktion. Dabei wird Wärme freigesetzt. Aus diesem Grund steigt die Temperatur im Bereich der ersten Temperaturzone 6 während einer Aufwärmphase 24, bis sie das dritte Temperaturniveau 22 erreicht. Nach Erreichen des dritten Temperaturniveaus 22 stellt sich innerhalb der ersten Temperaturzone 6 aufgrund der Durchmischung des Wirbelbettes 5 eine konstante Temperatur 25 ein.

Bei der in Figur 1 dargestellten bevorzugten Verfahrensvariante wird über den Wärmetauscher 12 Wärme abgeführt. Aus diesem Grund erfolgt in der zweiten Temperaturzone 8 eine Abkühlung. Aufgrund der starken Durchmischung des Wirbelbettes 5 herrscht auch in der zweiten Temperaturzone 8 eine weitgehend konstante Temperatur 27. Die Temperatur 27 liegt dabei auf dem zweiten Temperaturniveau 21. Es ist aber möglich und in der Regel vorteilhaft, dass die Temperatur im Bereich der zweiten Temperaturzone 8 in Strömungsrichtung etwas abfällt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Umsatz im oberen Teil nahe der Ober-

fläche des Wirbelbettes 5 stark zurückgeht. Der Übergang von der Temperatur 25 in der ersten Temperaturzone 5 auf die Temperatur 27 in der zweiten Temperaturzone 8 erfolgt dabei durch eine Abkühlphase 26.

5 In Figur 2 ist ein Wirbelschichtreaktor in einer zweiten Ausführungsform mit einer schematischen Darstellung des Temperaturverlaufs dargestellt.

Der in Figur 2 dargestellte Wirbelschichtreaktor 1 unterscheidet sich dahingehend von der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform, dass in der ersten Temperaturzone 6 ein zweiter Wärmetauscher 28 aufgenommen ist. Der Aufbau und die Funktionsweise des zweiten Wärmetauschers 28 entspricht dabei der des Wärmetauschers 12. Über eine Wärmeträgerzufuhr 29 wird dem zweiten Wärmetauscher 28 ein Wärmeträger zugeführt. Durch Wärmeträgerverteiler 30 strömt der Wärmeträger in Wärmetauscherrohre 31. Die Wärmetauscherrohre 31 münden in Dampfsammler 32, über die der Wärmeträger einem Wärmeträgerablauf 33 zugeführt wird, aus dem zweiten Wärmetauscher 28 abgezogen wird.

Unterschiedliche Temperaturen in der ersten Temperaturzone 6 und der zweiten Temperaturzone 8 können durch unterschiedliche Wärmetauscherflächen der Wärmetauscher 12, 28 erreicht werden. So kann beispielsweise der zweite Wärmetauscher 28 weniger Wärmetauscherrohre 31 als der erste Wärmetauscher 12 umfassen. Dies führt dazu, dass die Wärmeübertragungsfläche des zweiten Wärmetauschers 28 sehr viel geringer ist als die Wärmeübertragungsfläche des ersten Wärmetauschers 12. Daraus resultiert, dass über den zweiten Wärmetauscher 28 nicht so viel Wärme abgeführt werden kann wie über den Wärmetauscher 12. Hieraus resultiert eine höhere Temperatur 25 in der ersten Temperaturzone 6 des Wirbelbettes 5.

Durch den Einsatz des zweiten Wärmetauschers 28 wird der Bereich der Aufwärmphase 24 bzw. der Abkühlphase 26 verkleinert. Es erfolgt deshalb ein schnellerer Übergang 30 von einem Temperaturniveau zum anderen.

Die erste Temperaturzone 6 und die zweite Temperaturzone 8 sind durch einen Trennboden 7 unterteilt. Der Trennboden 7 ist so gestaltet, dass die Gasblasen durch Öffnungen im Trennboden 7 in die zweite Temperaturzone 8 gelangen. Durch den Trennboden 35 7 wird gewährleistet, dass nur ein geringer Anteil an Wirbelschichtgranulat mit dem aufsteigenden Gas mitgerissen wird. Hierdurch wird eine vollständige Durchmischung des Wirbelschichtgranulates aus der ersten Temperaturzone 6 und der zweiten Tempera-

turzone 8 vermieden. Durch den Trennboden 7 kann somit eine deutlichere Trennung zwischen der ersten Temperaturzone und der zweiten Temperaturzone 8 erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wirkt der Trennboden 7 isolierend. Hierzu ist er

5 entweder aus einem isolierenden Material gefertigt oder enthält eine thermisch-isolierende Schicht.

Ein weniger scharfer Übergang zwischen der ersten Temperaturzone 7 und der zweiten Temperaturzone 8 wird erreicht, wenn der Trennboden 7 zwischen der ersten Tempera-

10 turzone 6 und der zweiten Temperaturzone 8 weggelassen wird. In diesem Fall erfolgt auch hier aufgrund der Durchmischung des Wirbelschichtgranulats zwischen der ersten Temperaturzone 6 und der zweiten Temperaturzone 8 ein langsamerer Übergang von der Temperatur 25 der ersten Temperaturzone 6 zur Temperatur 27 der zweiten Temperaturzone 8.

15

Neben der in den Figuren 1 und 2 dargestellten Ausführungsformen mit zwei Temperaturzonen 6, 8 ist es auch möglich, das Wirbelbett 5 in mehr als zwei Temperaturzonen zu unterteilen. Dabei können sich z.B. jeweils Temperaturzonen mit Wärmetauscher und Temperaturzonen ohne Wärmetauscher abwechseln. Auch ist es möglich, jede 20 Temperaturzone mit einem Wärmetauscher zu versehen. Zwischen den einzelnen Temperaturzonen können Trennböden aufgenommen sein. Wenn ein langsamerer Übergang zwischen den Temperaturen der einzelnen Temperaturzonen erfolgen soll, befinden sich keine Trennböden 7 zwischen den Temperaturzonen.

25

Figur 3 zeigt eine Draufsicht auf eine Ausführungsform eines Trennbodens 7 mit kegelstumpfförmig ausgebildeten Öffnungen 34. Die Öffnungen 34 können dabei jede beliebige, dem Fachmann bekannte Anordnung annehmen. So können z.B. neben der hier dargestellten Anordnung der Öffnungen 34 auf zueinander rechtwinkligen Achsen die Öffnungen 34 auch versetzt angeordnet sein.

30

Ein Schnitt durch eine kegelstumpfförmig ausgebildete Öffnung 34 ist in Figur 4 dargestellt. Die Öffnung 34 hat dabei an der Unterseite 38 des Trennbodens 7 einen ersten Öffnungsdurchmesser 35, der kleiner ist als der zweite Öffnungsdurchmesser 36 der Öffnung 34 an der Oberseite 39 des Trennbodens 7. Bei der hier dargestellten kegelstumpfförmig ausgebildeten Öffnung 34 nimmt der Öffnungsdurchmesser von der Unterseite 38 zur Oberseite 39 des Trennbodens 7 gleichmäßig zu. Die Seitenwand 40 der Öffnung 34 ist dabei in einem Winkel 41 zur Öffnungsachse 37 geneigt. Der Winkel 41

liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0 bis 60°, mehr bevorzugt im Bereich von 10 bis 50° und insbesondere im Bereich von 20 bis 40°.

Der erste Öffnungs durchmesser 35 ist so gewählt, dass er kleiner ist als der mittlere
5 Gasblasendurchmesser der Gasblasen im Wirbelbett 5. Der erste Öffnungs durchmesser
35 liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 cm, mehr bevorzugt von 0,7 bis 8
cm und insbesondere im Bereich von 1 bis 5 cm. Der zweite Öffnungs durchmesser 36
ist dem gegenüber so gewählt, dass er größer ist als der mittlere Gasblasendurchmesser
der Gasblasen im Wirbelbett 5. Der Durchmesser des zweiten Öffnungs durchmesser 36
10 liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 30 cm, mehr bevorzugt im Bereich von 2 bis
20 cm und insbesondere im Bereich von 5 bis 15 cm. In der in Figur 4 dargestellten
Ausführungsform ist der Trennboden 7 als Hohlkörper ausgebildet. Dabei wird der In-
nenraum jeweils durch die Oberseite 39, die Unterseite 38 des Trennbodens 7 und die
Seitenwand 40 der Öffnungen 34 begrenzt. Der so entstehende Hohlraum 43 kann z.B.
15 evakuiert sein oder mit Luft unter Umgebungsdruck gefüllt sein. Auch kann der Hohl-
raum 43 jedes weitere dem Fachmann bekannte thermisch isolierende Material enthal-
ten. So eignen sich z.B. Glaswolle oder Mineralwolle.

Die Höhe des Hohlraums 43 ist mit dem Bezugszeichen 42 gekennzeichnet. Die Höhe
20 42 liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 cm, mehr bevorzugt im Bereich von 1
bis 15 cm und insbesondere im Bereich von 3 bis 10 cm. Das Material für die Wand 44
des Trennbodens 7 ist vorzugsweise so gewählt, dass es gegen die Eduktgase und Pro-
duktgase chemisch stabil ist. Die Stärke der Wand 44 liegt vorzugsweise im Bereich
von 1 bis 50 mm, mehr bevorzugt im Bereich von 2 bis 30 mm und insbesondere im
25 Bereich von 5 bis 20 mm.

Neben der Ausführungsvariante mit einer isolierenden Schicht, wie in Figur 4 darge-
stellte, kann der Trennboden 7 auch vollständig aus einem isolierenden Material gefertigt
sein. Als Materialien eignen sich z.B. Glas oder Keramik.

30 Als Trennböden 7 eignen sich alle dem Fachmann bekannten für Gas und Feststoffgra-
nulate durchlässige Böden. So sind neben dem in den Figuren 3 und 4 dargestellten
Lochboden z.B. Siebböden besonders geeignet.

Bezugszeichenliste

- 1 Wirbelschichtreaktor
- 2 Eduktzufuhr
- 5 3 Windbox
- 4 Gasverteiler
- 5 Wirbelbett
- 6 erste Temperaturzone
- 7 Trennboden
- 10 8 zweite Temperaturzone
- 9 Entmischungszone
- 10 Feststoffabscheider
- 11 Produktabfuhr
- 12 Wärmetauscher
- 15 13 Wärmeträgerzulauf
- 14 Dampfsammler
- 15 Wärmeträgerablauf
- 16 Wärmeträgerverteiler
- 17 Wärmetauscherrohre
- 20 18 Höhe
- 19 Temperatur
- 20 erstes Temperaturniveau
- 21 zweites Temperaturniveau
- 23 drittes Temperaturniveau
- 25 24 Aufwärmphase
- 25 Temperatur in der ersten Temperaturzone 5
- 26 Abkühlphase
- 27 Temperatur in der zweiten Temperaturzone 7
- 28 zweiter Wärmetauscher
- 30 29 Wärmeträgerzufuhr
- 30 Wärmeträgerverteiler
- 31 Wärmetauscherrohre
- 32 Dampfsammler
- 33 Wärmeträgerablauf
- 35 34 Öffnungen
- 35 erster Öffnungsdurchmesser
- 36 zweiter Öffnungsdurchmesser

- 37 Öffnungsachse
- 38 Unterseite
- 39 Oberseite
- 40 Seitenwand der Öffnung 34
- 5 41 Öffnungswinkel
- 42 Höhe des Hohlraumes 43
- 43 Hohlraum
- 44 Wand

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung exothermer chemischer Gleichgewichtsreaktionen in einem Wirbelschichtreaktor, wobei im Wirbelbett des Wirbelschichtreaktors entlang der Strömungsrichtung eine Temperaturverteilung vorliegt und die Temperaturdifferenz zwischen der niedrigsten und der höchsten Temperatur mindestens 10 K beträgt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur innerhalb des Wirbelbettes von einem absoluten Temperaturmaximum entlang der Strömungsrichtung zur Oberfläche des Wirbelbettes hin abfällt.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur innerhalb des Wirbelbettes von einem absoluten Temperaturmaximum im Wirbelbett entlang der Strömungsrichtung zur Oberfläche des Wirbelbettes und zum Gasverteiler hin abfällt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen dem absoluten Temperaturmaximum und dem Gasverteiler geringer ist als der Abstand zwischen dem absoluten Temperaturmaximum und der Oberfläche des Wirbelbettes.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der dem Wirbelschichtreaktor zugeführten Reaktionsgase unterhalb der niedrigsten im Wirbelbett vorliegenden Temperatur liegt.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturverteilung durch Wärmeübertragung an mindestens einen Wärmetauscher innerhalb des Wirbelbettes erzeugt wird.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Reaktion die Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Wirbelbett einen Katalysator enthält, der eine Metallkomponente auf einem oxidi- schen Träger umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Rutheniumverbindung enthält.
- 5 10. Wirbelschichtreaktor zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem Wirbelbett (5), dem Reaktionsgase über einen Gasverteiler (4) zugeführt werden, wobei zur Steuerung der Temperaturverteilung innerhalb des Wirbelbettes (5) mindestens ein Wärmetauscher (12, 28) im Wirbelbett (5) angeordnet ist.
- 10 11. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen dem Gasverteiler (4) und dem nächstgelegenen Wärmetauscher (12) mindestens 50 cm beträgt.

FIG. 1

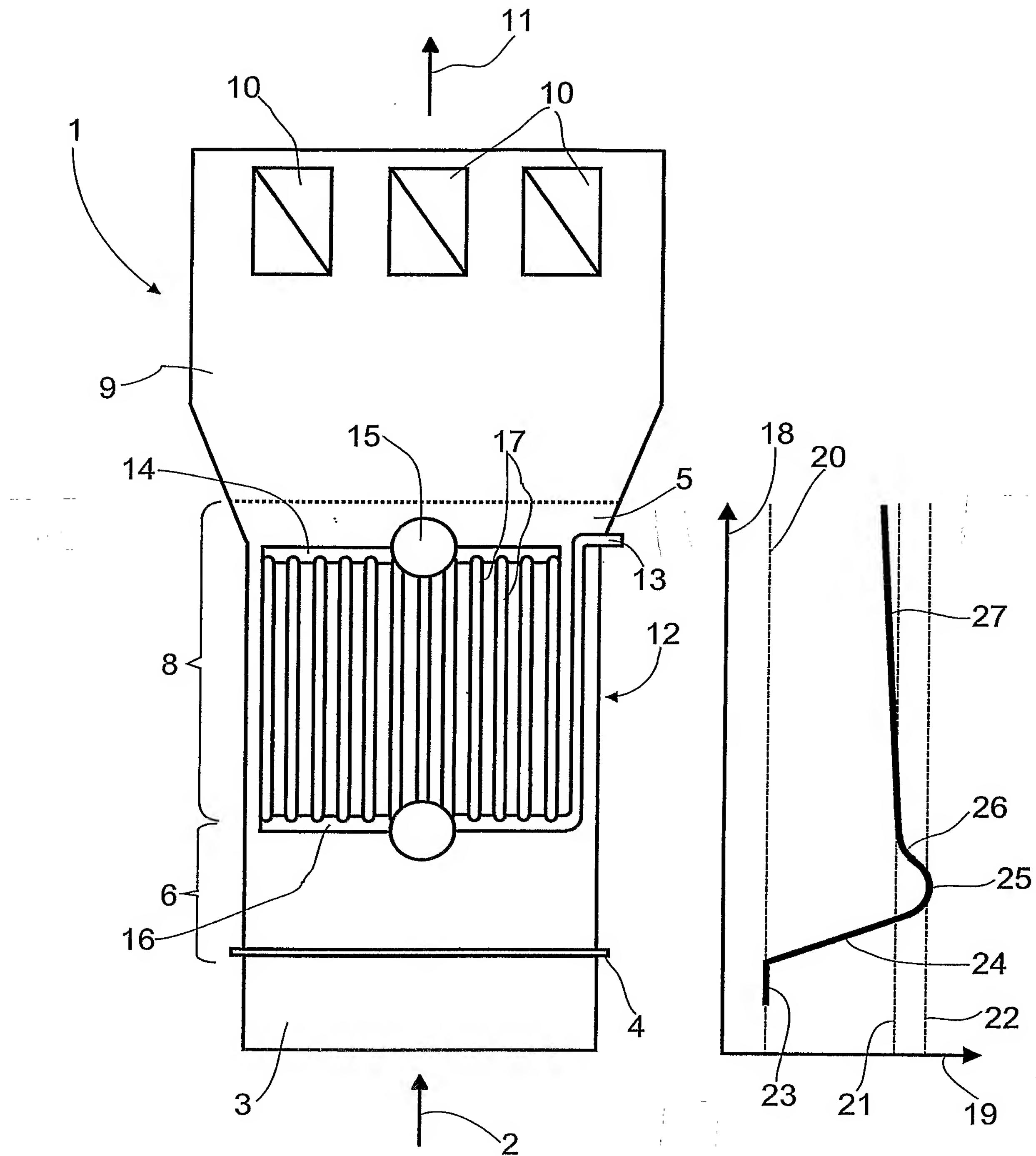


FIG.2

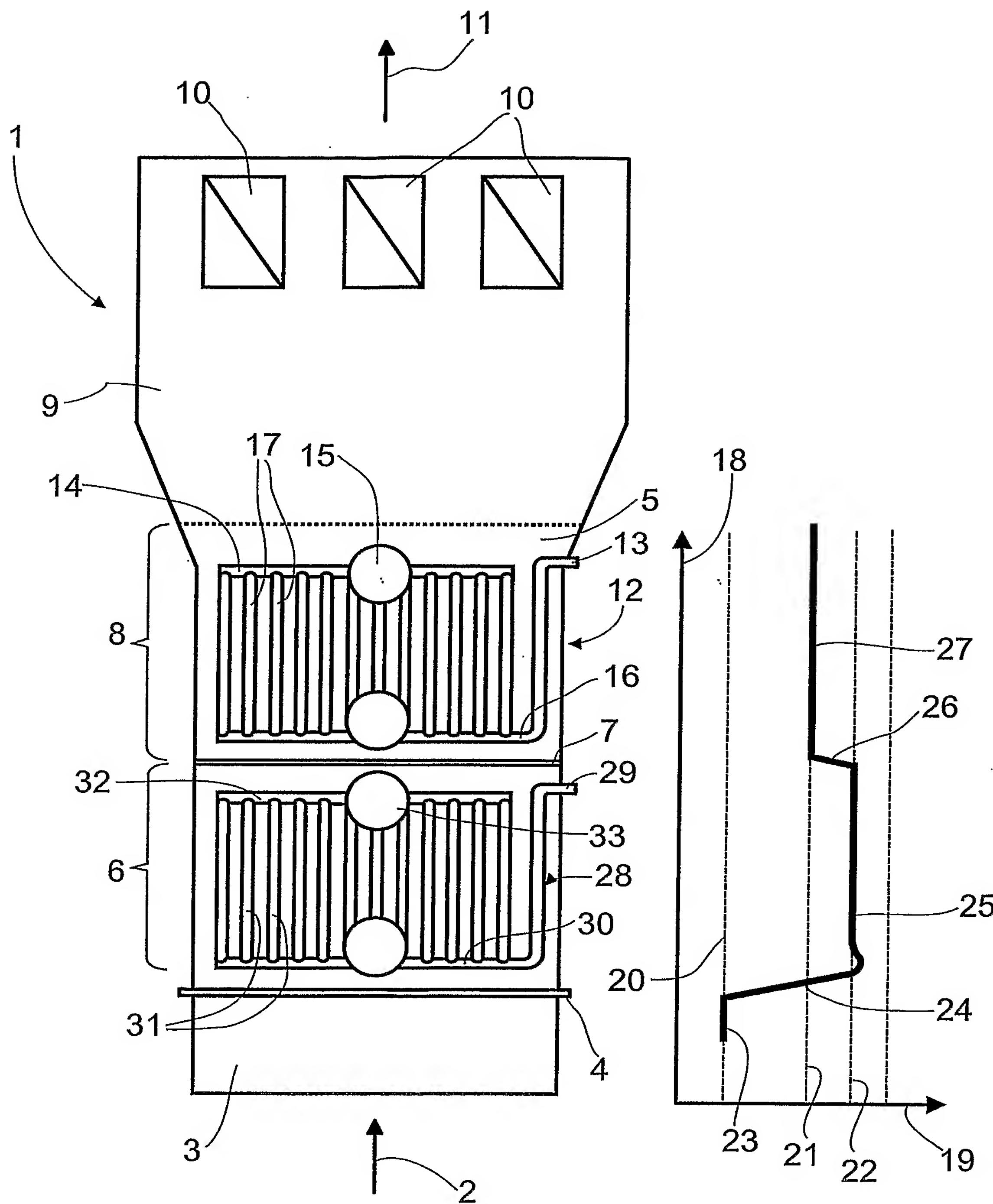
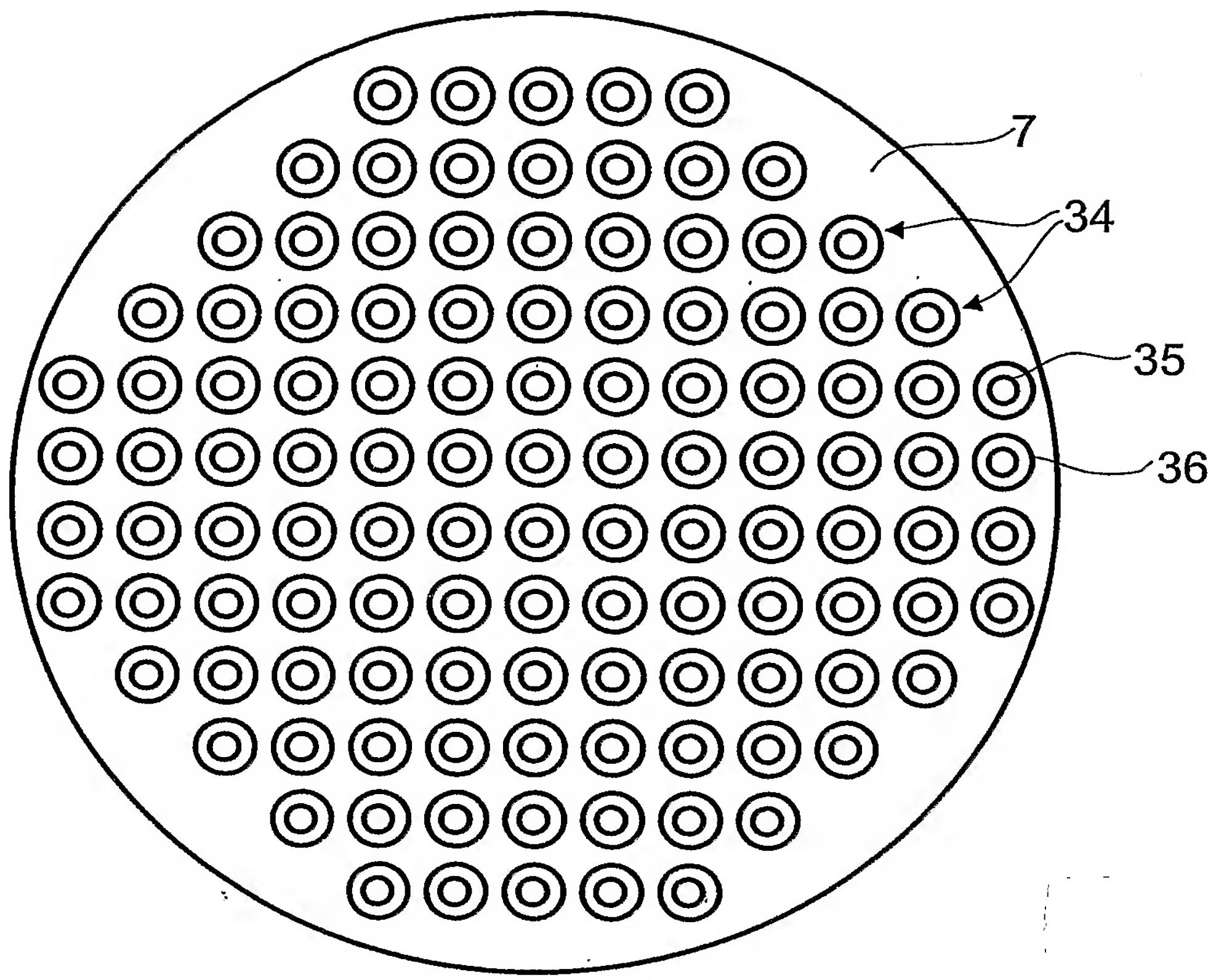
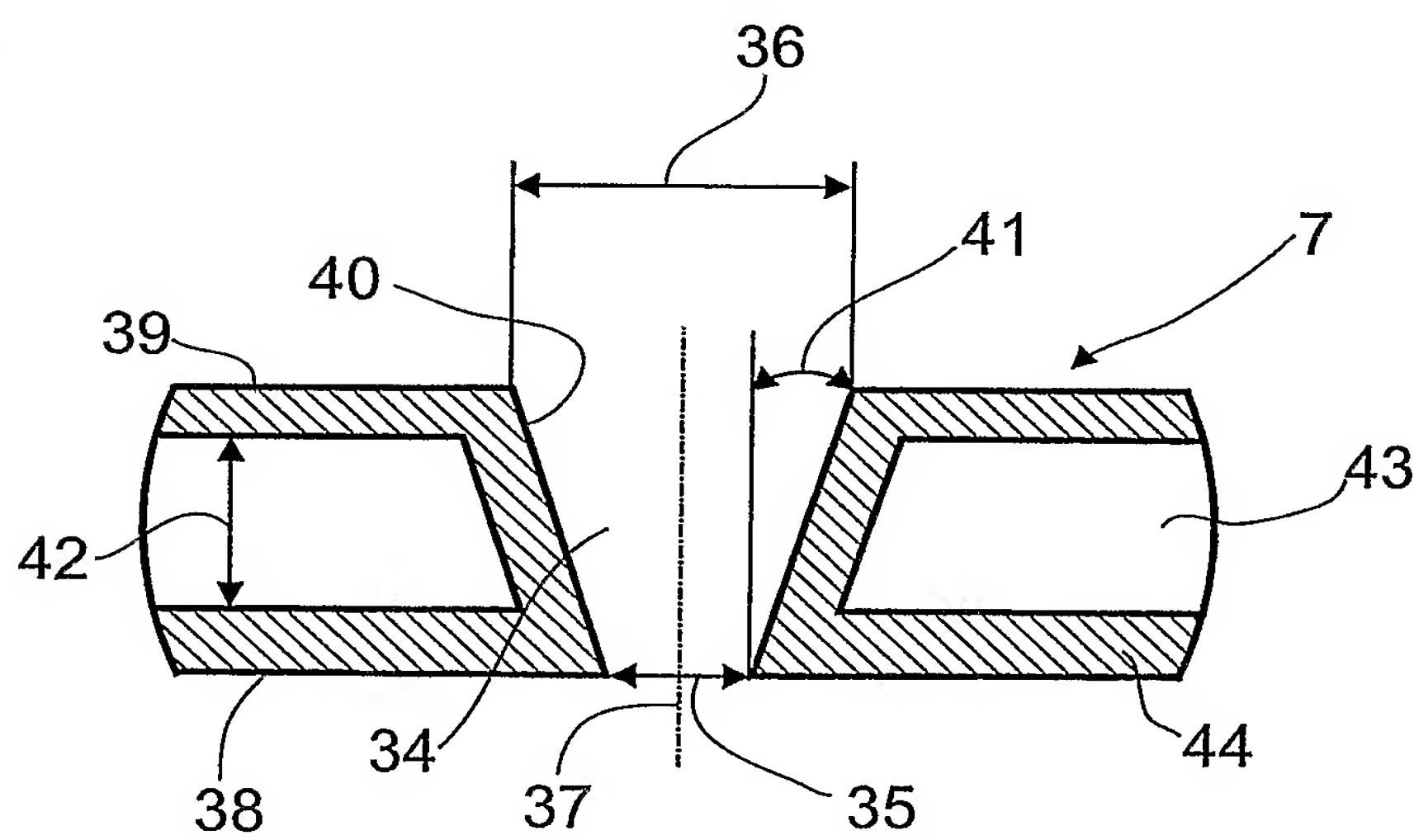


FIG.3**FIG.4**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J8/18 C01B7/04

B01J8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 099 690 A (MOBIL OIL CORPORATION) 1 February 1984 (1984-02-01) page 6, paragraph 2 figure 1 ----- | 1,5,6,10 |
| X | EP 0 331 465 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC) 6 September 1989 (1989-09-06) example 1 ----- | 1,7,8 |
| X | GB 1 382 991 A (UCB SA; SLINKO M G) 5 February 1975 (1975-02-05) page 3, line 14 - line 35 ----- | 10 |
| X | EP 0 391 846 A (GEBRUEDER SULZER AKTIENGESELLSCHAFT) 10 October 1990 (1990-10-10) the whole document ----- | 10 |
| | | -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2005

Date of mailing of the international search report

26/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002973

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 3 482 946 A (ROBERT M. SHIRK) 9 December 1969 (1969-12-09) the whole document ----- | 10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002973

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|--|--|
| EP 0099690 | A | 01-02-1984 | | AR 242514 A1 AU 562061 B2 AU 1660283 A CA 1204790 A1 DE 3366271 D1 EP 0099690 A2 JP 59033390 A NO 832620 A NZ 204831 A ZA 8305292 A | | 30-04-1993 28-05-1987 26-01-1984 20-05-1986 23-10-1986 01-02-1984 23-02-1984 23-01-1984 12-07-1985 27-03-1985 |
| EP 0331465 | A | 06-09-1989 | | JP 1224201 A JP 2595018 B2 AU 3091589 A BR 8900945 A CA 1328556 C CN 1036188 A , B CS 8901294 A2 DD 279006 A5 DE 68904329 D1 DE 68904329 T2 EP 0331465 A1 HU 206066 B IN 172164 A1 KR 9103969 B1 RO 103831 B1 US 5112593 A YU 42389 A1 | | 07-09-1989 26-03-1997 14-09-1989 24-10-1989 19-04-1994 11-10-1989 12-10-1990 23-05-1990 25-02-1993 19-05-1993 06-09-1989 28-08-1992 24-04-1993 17-06-1991 10-09-1993 12-05-1992 30-06-1990 |
| GB 1382991 | A | 05-02-1975 | | BE 777896 A1 CA 967726 A1 DD 96849 A5 DE 2201032 A1 ES 398724 A1 FR 2121724 A5 IT 949633 B JP 54029996 B LU 64574 A1 NL 7200257 A , B, RO 61274 A1 US RE28648 E YU 5272 A | | 11-07-1972 20-05-1975 12-04-1973 27-07-1972 16-07-1974 25-08-1972 11-06-1973 27-09-1979 23-08-1972 14-07-1972 15-08-1976 09-12-1975 13-11-1981 |
| EP 0391846 | A | 10-10-1990 | | CH 677676 A5 AT 86658 T DE 59000992 D1 DK 391846 T3 EP 0391846 A1 JP 3201974 A | | 14-06-1991 15-03-1993 15-04-1993 17-05-1993 10-10-1990 03-09-1991 |
| US 3482946 | A | 09-12-1969 | | NONE | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/002973

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J8/18 C01B7/04 B01J8/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^o | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| X | EP 0 099 690 A (MOBIL OIL CORPORATION) 1. Februar 1984 (1984-02-01) Seite 6, Absatz 2 Abbildung 1 ----- | 1,5,6,10 |
| X | EP 0 331 465 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC) 6. September 1989 (1989-09-06) Beispiel 1 ----- | 1,7,8 |
| X | GB 1 382 991 A (UCB SA; SLINKO M G) 5. Februar 1975 (1975-02-05) Seite 3, Zeile 14 - Zeile 35 ----- | 10 |
| X | EP 0 391 846 A (GEBRUEDER SULZER AKTIENGESELLSCHAFT) 10. Oktober 1990 (1990-10-10) das ganze Dokument ----- | 10 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- ^A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ^E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- ^L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ^O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ^P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

- ^T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- ^X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ^Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- [&] Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 18. Juli 2005 | 26/07/2005 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Vlassis, M |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/002973

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| X | US 3 482 946 A (ROBERT M. SHIRK) 9. Dezember 1969 (1969-12-09) das ganze Dokument ----- | 10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
PCT/EP2005/002973

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|--|---|--|--|
| EP 0099690 | A | 01-02-1984 | AR AU AU CA DE EP JP NO NZ ZA | 242514 A1 562061 B2 1660283 A 1204790 A1 3366271 D1 0099690 A2 59033390 A 832620 A 204831 A 8305292 A | | 30-04-1993 28-05-1987 26-01-1984 20-05-1986 23-10-1986 01-02-1984 23-02-1984 23-01-1984 12-07-1985 27-03-1985 |
| EP 0331465 | A | 06-09-1989 | JP JP AU BR CA CN CS DD DE DE EP HU IN KR RO US YU | 1224201 A 2595018 B2 3091589 A 8900945 A 1328556 C 1036188 A , B 8901294 A2 279006 A5 68904329 D1 68904329 T2 0331465 A1 206066 B 172164 A1 9103969 B1 103831 B1 5112593 A 42389 A1 | | 07-09-1989 26-03-1997 14-09-1989 24-10-1989 19-04-1994 11-10-1989 12-10-1990 23-05-1990 25-02-1993 19-05-1993 06-09-1989 28-08-1992 24-04-1993 17-06-1991 10-09-1993 12-05-1992 30-06-1990 |
| GB 1382991 | A | 05-02-1975 | BE CA DD DE ES FR IT JP LU NL RO US YU | 777896 A1 967726 A1 96849 A5 2201032 A1 398724 A1 2121724 A5 949633 B 54029996 B 64574 A1 7200257 A , B , 61274 A1 RE28648 E 5272 A | | 11-07-1972 20-05-1975 12-04-1973 27-07-1972 16-07-1974 25-08-1972 11-06-1973 27-09-1979 23-08-1972 14-07-1972 15-08-1976 09-12-1975 13-11-1981 |
| EP 0391846 | A | 10-10-1990 | CH AT DE DK EP JP | 677676 A5 86658 T 59000992 D1 391846 T3 0391846 A1 3201974 A | | 14-06-1991 15-03-1993 15-04-1993 17-05-1993 10-10-1990 03-09-1991 |
| US 3482946 | A | 09-12-1969 | KEINE | | | |